

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.06.2004

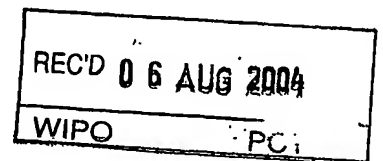
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月19日

出願番号
Application Number: 特願2003-174545
[ST. 10/C]: [JP2003-174545]

出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

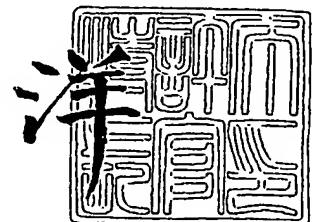



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川





【書類名】 特許願

【整理番号】 P155829

【提出日】 平成15年 6月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L101/12
C08L 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 田中 慎哉

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

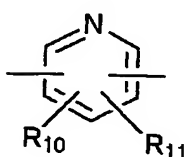
【書類名】 明細書

【発明の名称】 多価アルコール、該アルコールから得られるエポキシ化合物及び該エポキシ化合物を硬化して得られる樹脂。

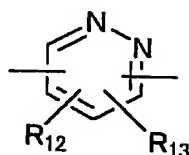
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

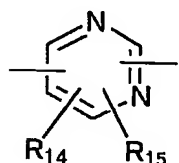
下記式 (X-1) ~ (X-6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 価の基を含むメソゲン基と、少なくとも 2 つの水酸基とを 1 分子内に有する多価アルコール。



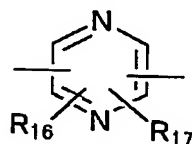
(X-1)



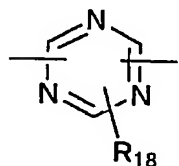
(X-2)



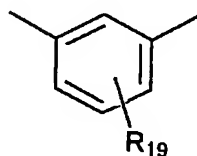
(X-3)



(X-4)



(X-5)



(X-6)

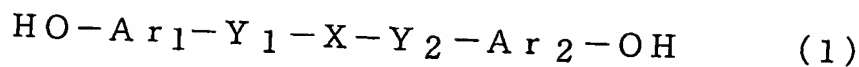
(式中、R10 ~ R19 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 18 のジアルキルアミノ基、又は炭素数 4 ~ 18 のシクロアルキレンアミノ基を表す。アルキル基、アミノ基に結合したアルキル基、及びアミノ基に結合したシクロアルキレン基に含まれる炭素原子は酸素原子、硫黄原子、窒素原子で置換されていてもよい。)

【請求項 2】

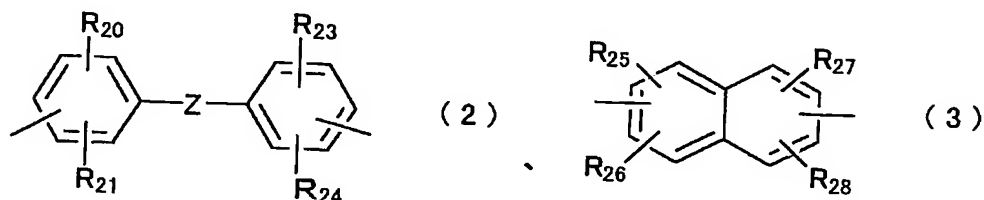
多価アルコールに含まれる少なくとも 2 つの水酸基が、メソゲン基と直接結合しているフェノール性水酸基である請求項 1 に記載の多価アルコール。

【請求項 3】

多価アルコールが下記式 (1) で表される請求項 1 又は 2 に記載の多価アルコール。



(式中、Xは前記(X-1)～(X-6)からなる群から選ばれる2価の基を表し、Y₁及びY₂は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、ケイ素原子又は硫黄原子を表す。Ar₁及びAr₂は、それぞれ独立に、下記式(2)又は(3)を表す。

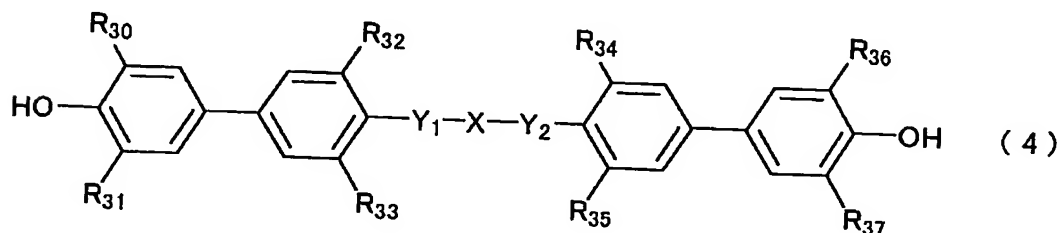


(式中、Zは、単結合、 $\text{—}\equiv\text{—}$ 、 $\text{—}\equiv\text{—}$ 、 —CH=N— 、 —N=N— 、 $\text{—}\underset{\text{R}_{25}}{\text{C}}=\text{CH—}$ 、 $\text{—CH=CH—}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ 、 $\text{—O—}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ からなる群から選ばれる2価の基を表す。

R₂₀～R₂₈はそれぞれ独立にハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基を表す。))

【請求項4】

下記式(4)で表される多価アルコール。



(式中、X、Y₁及びY₂は前記と同じ意味を表し、R₃₀～R₃₇はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。)

【請求項5】

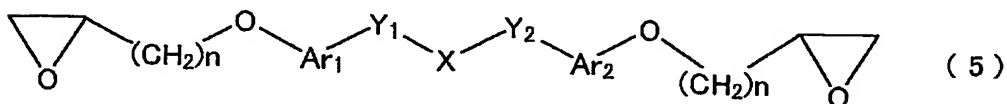
分子内に、請求項1～4のいずれかに記載の多価アルコールに由来する構造単位とエポキシ基とを有するエポキシ化合物。

【請求項6】

多価アルコールにエピハロヒドリンを反応して得られる請求項 5 に記載のエポキシ化合物。

【請求項 7】

下記式 (5) で表される請求項 5 又は 6 に記載のエポキシ化合物。



(式中、X、Y₁、Y₂、Ar₁及びAr₂は、前記と同じ意味を表し、nは1～3の整数を表す。)

【請求項 8】

請求項 5～7 のいずれかに記載のエポキシ化合物と硬化剤とを含む組成物を硬化してなるエポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は液晶性エポキシ樹脂、該エポキシ樹脂を与えるエポキシ化合物、及び該エポキシ化合物を与える多価アルコールに関する。

【0002】

【従来の技術】

メソゲン基を有するモノマーを重合して得られる樹脂が液晶性を示すと、光学特性、機械物性、電気絶縁性及び熱伝導性などに優れることが特許文献 1 および特許文献 2 に開示されている。そして、このような液晶性を示す樹脂として、具体的には、アルキレン基などの屈曲鎖の両端にメソゲン基を持つエポキシ化合物が与える熱硬化性樹脂が特許文献 1 に開示され、特許文献 2 には 4, 4'-ビフェノールジグリシジルエーテル及び 4, 4'-ビス (3, 4-エポキシブテン-1-イロキシ) フェニルベンゾエートのエポキシ化合物が与える熱硬化性樹脂、並びに、4, 4'-ジアミノ-α-メチルスチルベン及び 4, 4'-ジアミノフェニルベンゾエートのジアミンが与えるポリアミド酸が開示されている。

【0003】

【特許文献 1】 特開平 9-118673 号公報 (請求項 1)

【特許文献2】特開平11-323162号公報（実施例）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

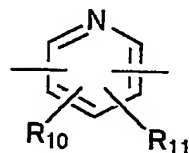
本発明の目的は、特許文献1及び特許文献2に記載されているエポキシ化合物とは異なるエポキシ化合物を用いて得られるエポキシ樹脂であっても、上記文献に記載の熱硬化性樹脂と同様に、硬化後に液晶性を有するエポキシ樹脂を提供する。そして、該エポキシ樹脂を与えるエポキシ化合物及び該エポキシ化合物を与える多価フェノールを提供することである。

【0005】

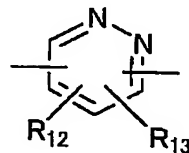
【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、多価フェノールから得られるエポキシ化合物の中に、特定の構造を含むメソゲン基を有するエポキシ化合物を用いると、液晶性を有するエポキシ樹脂が得られることを見出し、本発明を完成した。

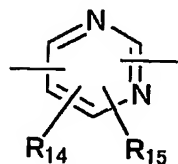
すなわち、本発明の1つは、下下記式(X-1)～(X-6)からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基を含むメソゲン基と、少なくとも2つの水酸基とを1分子内に有する多価アルコールである。



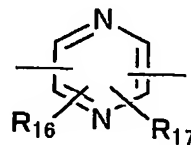
(X-1)



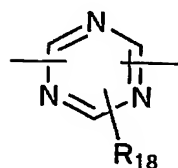
(X-2)



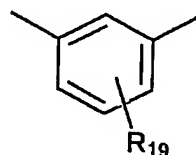
(X-3)



(X-4)



(X-5)



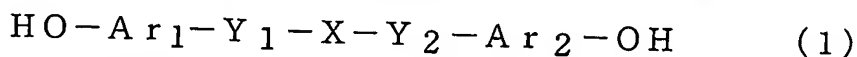
(X-6)

(式中、R10～R19は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルキルアミノ基、炭素数1～18のジアルキルアミノ基、又は炭素数4～18のシクロアルキレンアミノ基を表す。アルキル基、ア

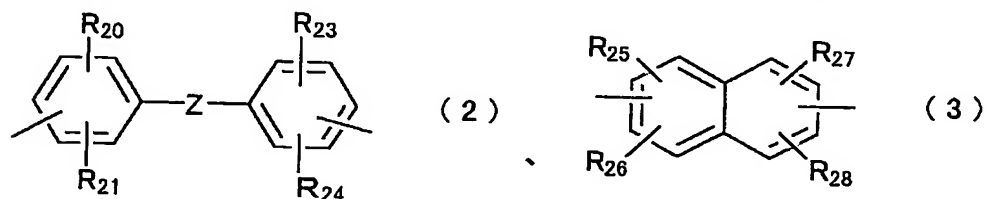
ミノ基に結合したアルキル基、及びアミノ基に結合したシクロアルキレン基に含まれる炭素原子は酸素原子、硫黄原子、窒素原子で置換されていてもよい。)

【0006】

多価アルコールに含まれる少なくとも2つの水酸基としては、メソゲン基と直接結合しているフェノール性水酸基が好ましく、とりわけ、下記式(1)



(式中、Xは前記(X-1)～(X-6)からなる群から選ばれる2価の基を表し、Y₁及びY₂は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子又は硫黄原子を表す。Ar₁及びAr₂は、それぞれ独立に、下記式(2)又は(3)を表す。



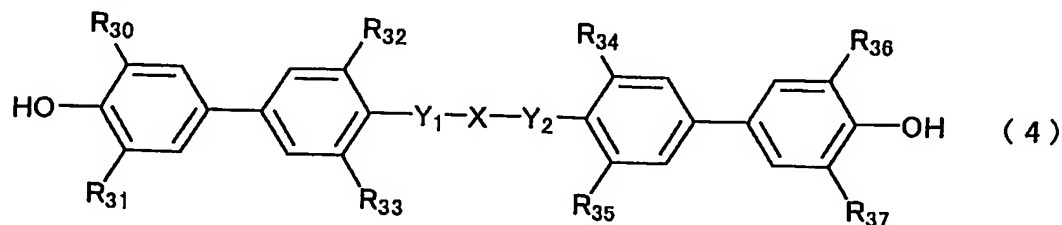
(式中、Zは、単結合、 $\text{—}\equiv\text{—}$ 、 $\text{—}\equiv\text{—}$ 、 —CH=N— 、 —N=N— 、 $\text{—}\underset{\text{R}_{25}}{\text{C}}=\text{CH—}$ 、 —CH=CH—C(=O)— 、 —O—C(=O)— からなる群から選ばれる2価の基を表す。

R₂₀～R₂₈はそれぞれ独立にハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基を表す。))

で表される多価アルコールであることが好ましい。

【0007】

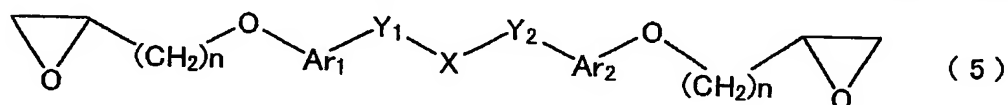
多価アルコール(1)の中でも、下記式(4)で表される多価アルコールが好適である。



(式中、X、Y₁ 及び Y₂ は前記と同じ意味を表し、R₃₀～R₃₇ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。)

【0008】

また、本発明のエポキシ化合物は、分子内に、請求項 1～4 のいずれかに記載の多価アルコールに由来する構造単位とエポキシ基とを有するエポキシ化合物であり、具体的には、多価アルコールにエピハロヒドリンを反応して得られるエポキシ化合物、及び、下記式 (5) で表されるエポキシ化合物などが挙げられる。



(式中、X、Y₁、Y₂、Ar₁ 及び Ar₂ は、前記と同じ意味を表し、n は 1～3 の整数を表す。)

【0009】

さらに、本発明は、前記のエポキシ化合物と硬化剤とを含む組成物を硬化してなるエポキシ樹脂である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の多価アルコールは、前記式 (X-1)～(X-5) で表される含窒素複素環を含む 2 価の基、及び前記式 (X-6) で表される m-キシリレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種の 2 価の基 (以下、中心基という場合がある。) を含むメソゲン基と、少なくとも 2 つの水酸基とを分子内に有する多価アルコールである。

【0011】

前記式 (X-1)～(X-6) 中の R₁₀～R₁₉ は、それぞれ独立に、水素原子；メチル基、エチル基などの炭素数 1～18 のアルキル基；メチルアミノ基、エチルアミノ基などの炭素数 1～18 のアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの炭素数 1～18 のジアルキルアミノ基；ピロリジノ基、ピペリジノ基などの炭素数 4～18 のシクロアルキレンアミノ基からなる群から選ばれる置換基を表す。

また、アルキル基、アミノ基に結合したアルキル基、及びアミノ基に結合したシクロアルキレン基に含まれる炭素原子は酸素原子、硫黄原子、窒素原子で置換されていてもよく、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、モルフォリノ基などが挙げられる。

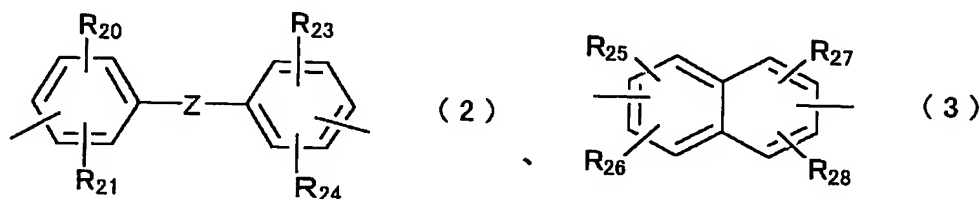
R₁₀～R₁₉は、中でも水素原子であることが好ましい。

【0012】

中心基としては、含窒素複素環を含む2価の基が好ましく、とりわけ、(X-1)で表される含窒素複素環を含む2価の基が好ましく、中でもとりわけ、連結基が互いにメタ位の位置にある(X-1)で表される含窒素複素環を含む2価の基が好ましい。

【0013】

本発明のメソゲン基とは、中心基を含む剛直構造を有する基であり、例えば、下記式(2)又は下記式(3)で表される2価の基(以下、構成単位という場合がある)と、中心基とを含む基；コレステロール基と中心基とを含む基などが挙げられる。中でも、構成単位と中心基とを含むメソゲン基は製造が容易であることから好ましい。



(式中、Zは、単結合、 $\text{—}=\text{—}$ 、 $\text{—}\equiv\text{—}$ 、 —CH=N— 、 —N=N— 、 $\text{—}\underset{\text{R}_{25}}{\text{C}}=\text{CH—}$ 、 $\text{—CH=CH—}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ 、 $\text{—O—}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ からなる群から選ばれる2価の基を表す。

R₂₀～R₂₈はそれぞれ独立にハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基を表す。))

【0014】

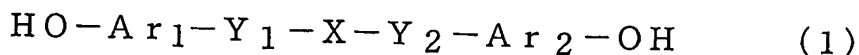
メソゲン基 1 つには、中心基が複数含まれていてもよいが、通常はメソゲン基 1 つに中心基 1 つが含まれる。また、メソゲン基には、1 つ以上の構成単位が含まれており、通常、メソゲン基 1 つの中に 2 つの構成単位が含まれる。2 つ以上の構成単位が含まれる場合、構成単位が互いに同一でも異なってもよい。

中でもメソゲン基 1 つの中に同一の構成単位を 2 つ有するメソゲン基は、製造が容易であることから好ましい。

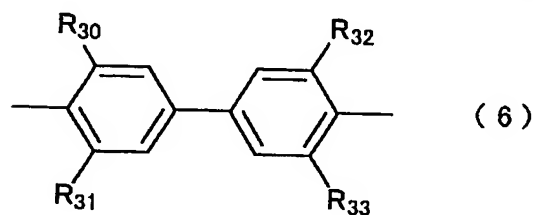
中心基及び構成単位は、通常、単結合、二重結合、三重結合、酸素原子、硫黄原子、エステル基などで結合されており、好ましくは、酸素原子で結合されている。

【0015】

本発明の多価アルコールは、通常、屈曲鎖を含まないアルコール、すなわち、水酸基がメソゲン基に直接、結合したフェノール性水酸基であり、中でも、下記式 (1) で表される多価アルコールが好ましい。



式中、X は前記 (X-1) ~ (X-6) からなる群から選ばれる 2 価の基を表す。中でも、(X-1) で表される中心基が好適である。Y₁ 及び Y₂ は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、ケイ素原子又は硫黄原子を表し、中でも酸素原子、硫黄原子が好ましく、とりわけ酸素原子が好適である。Ar₁ 及び Ar₂ は、それぞれ独立に、前記式 (2) 又は (3) で表される構成単位を意味し、中でも、下記式 (6) で表される構成単位が好適である

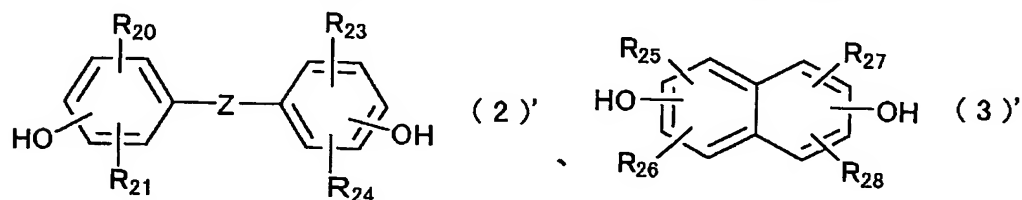


(式中、R₃₀ ~ R₃₃ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。)

【0016】

本発明の多価アルコールの製造方法を式 (1) で表される化合物を具体例としては、例えば、水に可溶な有機溶媒中、塩基性化合物存在下に下記式 (2)' 又は (3)' で示されるビフェノール化合物とジハロゲン化合物 (X)' とを反応

させて製造する方法などが挙げられる。中でも、該ビフェノール化合物と塩基性化合物とを30～100℃程度、好ましくは50～100℃程度にてフェノレート塩を生成したのち、ジハロゲノ化合物(X)'を50～150℃程度、好ましくは80～120℃程度にて反応させる方法が好適である。



(式中、R20～R28及びZは、前記と同じ意味を表す。)

【0017】

ジハロゲノ化合物(X)'は、前記(X-1)～(X-6)で表される中心基の2価の連結基にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子が結合したものである。

ジハロゲノ化合物(X)'としては、中でも、2,6-ジクロロピリジン、3,5-ジクロロピリジン、2,6-ジブROMピリジン、1,3-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼンが好ましく、とりわけ、2,6-ジクロロピリジンが好適である。

ジハロゲノ化合物(X)'の使用量は、式(2)'又は(3)'で示されるビフェノール化合物1モルあたり、通常は0.25～0.5モル使用され、好ましくは0.4～0.45モル使用される。

【0018】

水に可溶な有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、メトキシメチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒などの有機溶媒が挙げられる。

これらの水に可溶な有機溶媒は、単独で用いてもよく、2種類以上の混合物として用いてもよい。

水に可溶な有機溶媒としては、特に非プロトン性極性溶媒が好ましい。

水に可溶な有機溶媒の使用量は、式(2)'又は(3)'で示されるビフェノール化合物の1重量部あたり、通常0.5~50重量部使用され、好ましくは2~10重量部使用される。

【0019】

塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドやカリウム-*tert*-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコラート等が挙げられる。

中でも、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ金属炭酸塩が好ましく、とりわけ、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが好適である。

塩基性化合物は、式(2)'又は(3)'で示されるビフェノール化合物1モルあたり、通常2~10モル、好ましくは2~4モル使用される。

【0020】

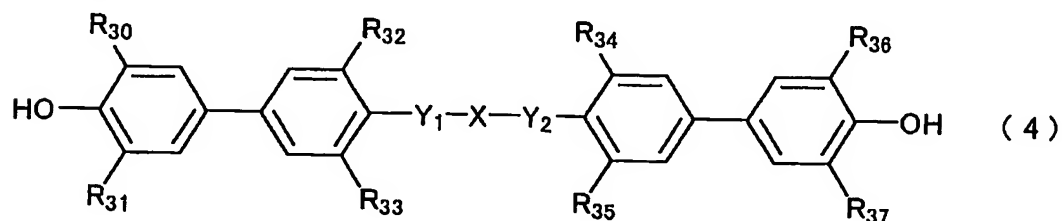
多価フェノール(1)は、必要に応じて、上述した有機溶媒(水に可溶)に不溶な反応生成物を、約80℃以上の温度で濾過により除去したのち、得られた濾液を冷却することにより、多価フェノール(1)のケーキとして取り出すことができる。

濾液を冷却する際の温度は、-10~50℃の範囲が好ましい。

ケーキとして取り出された多価フェノール(1)は、水に可溶な有機溶媒、水、又は該有機溶媒と水との混合物でさらに、洗浄することが好ましい。

【0021】

本発明の多価アルコールとしては、下記式(4)が、



(式中、X、Y₁ 及び Y₂ は前記と同じ意味を表し、R₃₀～R₃₇ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。)

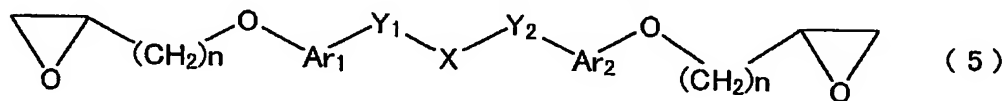
で表される多価アルコールであると、得られるエポキシ樹脂において容易に液晶性を与えることから好ましく、とりわけ、Xが、2, 6-ジクロロピリジンに由来する中心基であり、R₃₀～R₃₇ がいずれも水素原子である多価アルコールは製造が容易であることから好ましい。

【0022】

本発明の多価アルコールは液晶性を示すポリエステル、ポリエーテルのモノマーとしてそのまま使用してもよいし、エポキシ化合物に変換したのち硬化剤と反応させて液晶性のエポキシ樹脂としてもよい。

以下に、エポキシ樹脂のモノマーであるエポキシ化合物について説明する。

本発明のエポキシ化合物とは、前記多価アルコールに由来する構造単位とエポキシ基とを有する化合物であり、例えば、多価アルコールが式(1)で表される化合物であれば、エポキシ化合物は、下記式(5)で表すことができる。



式中、X、Y₁、Y₂、Ar₁ 及び Ar₂ は、前記と同じ意味を表す。n は 1～3 の整数を表し、中でも n が 1 であることが好ましい。

【0023】

本発明のエポキシ化合物の製造方法としては、例えば、本発明の多価アルコールとエピハロヒドリンなどのエポキシ基を与えるハロゲン化物とを反応させる方法；本発明の多価アルコールにハロゲン化アリル等のエチレン性二重結合とハロゲン原子を有する化合物を反応させたのち、エチレン性二重結合を酸化してエポキシ基を製造する方法などが挙げられる。中でも、エピハロヒドリンを用いる方法は、簡便に合成できることから好適である。

【0024】

エピハロヒドリンを用いるエポキシ化合物の製造方法としては、例えば、本発明の多価アルコール、エピハロヒドリン、必要に応じて、水に可溶な有機溶媒の存在下、副生する水又はアルコールを反応系から留去させる方法などが挙げられ

る。

エピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリンやエピブロモヒドリン等が挙げられる。特に好ましいエピハロヒドリンはエピクロルヒドリンである。

エピハロヒドリンの使用量は、通常、多価アルコールの水酸基 1 モルあたり、2～100 モル程度、好ましくは 5～30 モル程度である。

【0025】

エポキシ化合物の製造に用いられる水に可溶な有機溶媒としては、前記に例示した有機溶媒が挙げられ、中でも、エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒が好ましく、とりわけ、非プロトン性極性溶媒が好ましく、中でもとりわけ、ジメチルスルホキシドが好適である。

水に可溶な有機溶媒は、単独で用いてもよく、2種類以上の混合物として用いてもよい。

水に可溶な有機溶媒の使用量は、通常、多価アルコール 1 重量部あたり、0.01～50 重量部程度、好ましくは、0.1～5 重量部程度である。

水に可溶な有機溶媒を用いると、エポキシ化合物以外の副生成物の生成が抑制される傾向にあることから推奨される。また、多価アルコールを製造する際に用いられた水に可溶な有機溶媒を除去することなく、そのまま、エポキシ化合物の製造に用いてもよい。

【0026】

副生する水又はアルコールを留去は、通常、水又はアルコールとエピハロヒドリンが共沸する温度で実施され、具体的には、常圧又は減圧下に 10～150℃程度で実施される。副生物が水である場合には、ディーンスターク装置などによりエピハロヒドリンと水とを分離して、エピハロヒドリンを反応系中に還流する方法が推奨される。また、副生物がアルコールである場合には、共沸物を精留塔に通過させ、沸点の高いエピハロヒドリンを反応系中に還流し、沸点の低いアルコールを留去する方法が推奨される。

【0027】

エポキシ化合物は、過剰のエピハロヒドリンを留去し、必要に応じて、水に可溶な有機溶媒を加え、約 80℃以上の温度で濾過により除去したのち、得られた

濾液を $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 冷却することにより、エポキシ化合物のケーキとして取出すことができる。

ケーキとして取り出されたエポキシ化合物は、水に可溶な有機溶媒、水、又は該有機溶媒と水との混合物でさらに、洗浄することが好ましい。

また、過剰のエピハロヒドリンを留去し、必要に応じて水に可溶な有機溶媒を加えたのち、水を加えてエポキシ化合物を析出させることにより、エポキシ化合物のケーキとして取り出すことができる。

ケーキとして取り出されたエポキシ化合物は、例えば、 $90 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 程度の常圧下、通風乾燥する方法、 100°C 以下で減圧乾燥する方法などにより乾燥する。

【0.028】

本発明のエポキシ樹脂は、かくして得られたエポキシ化合物と硬化剤とを含む組成物を硬化して得られるものである。

ここで硬化剤とは、少なくとも2個のエポキシ基と硬化反応し得る官能基を1分子内に有するものである。具体的には、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの炭素数2～20の脂肪族多価アミン；パラキシレンジアミン、メタキシレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタンなどの芳香族多価アミン；4,4'-ジアミノジシクロヘキサン、ジシアノジアミドなどの脂環式多価アミンなどのアミン系硬化剤；アニリン変性レゾール樹脂、ジメチルエーテルレゾール樹脂などのレゾール型フェノール樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、 α -ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂、レゾール型フェノール樹脂などの特殊フェノール樹脂；ポリパラオキシスチレンなどのポリオ

キシスチレン；フェノールアラルキル樹脂（フェニレン骨格、ジフェニレン骨格等を有する）、ナフトールアラルキル樹脂、ポリパラオキシスチレンなどのポリオキシスチレン樹脂；酸無水物等が挙げられる。

硬化剤としては、中でも、脂肪族多価アミン、芳香族多価アミン及び脂環式多価アミンなどのアミン系硬化剤が好ましく、とりわけ、芳香族多価アミンが好ましい。

【0029】

エポキシ樹脂を与える組成物には、異なる2種類以上の本発明のエポキシ化合物を用いてもよい。

さらに、エポキシ樹脂としての所望の効果を妨げない限り、本発明のエポキシ化合物とは異なるエポキシ化合物を組成物に含有させてもよい。含有し得るエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物；オルソクレゾール型エポキシ化合物；ビフェノールジグリシジルエーテル、4, 4'-ビス（3, 4-エポキシブテン-1-イロキシ）フェニルベンゾエート、ナフタレンジグリシジルエーテル、 α -メチルスチルベン-4, 4'-ジグリシジルエーテルなどの中心基を含まないメソゲン基からなるエポキシ化合物などが挙げられる。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂を与える組成物には、例えば、熔融破碎シリカ粉末、熔融球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、2次凝集シリカ粉末等のシリカ粉末、アルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレー、マイカ、ガラス繊維などの充填材；トリフェニルホスフィン、1, 8-ジアザビシクロ（5. 4. 0）-7-ウンデセン、2-メチルイミダゾール等の硬化促進剤； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤；カーボンブラック等の着色剤；シリコンオイル、シリコンゴム等の低応力成分；天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪もしくはその金属塩類、パラフィン等の離型剤；酸化防止剤等の各種添加剤を配合させることができる。

【0031】

エポキシ樹脂の製造方法としては、例えば、エポキシ化合物と硬化剤と必要に

応じて各種添加剤を配合して組成物を調整したのち、200℃程度まで加熱して硬化させる方法；組成物を加熱溶融して金型などに注ぎ、金型をさらに加熱して成形する方法；組成物を溶融したのち、溶融物をトランスファー成形機で加熱された金型に注入し硬化する方法；組成物をBステージと呼ばれる部分硬化し、部分硬化物を粉碎して、得られた粉末を金型に充填し、充填物を溶融成形する方法；組成物を前記有機溶媒を加えて溶解し、50～150℃程度にて攪拌しながらBステージ化し、得られた溶液をキャストしたのち、溶媒を通風乾燥などで乾燥させ、必要に応じてプレス機などで圧力をかけながら100～180℃程度にて1～24時間程度加熱する方法などが挙げられる。

金型中で成形する際の加熱方法としては、通常、金型を100～180℃程度にて1～24時間程度加熱する。また、金型からはずしたのち、得られたエポキシ樹脂をさらに180～240℃にて1～10時間かけて後硬化させてもよい。

【0032】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】

(実施例1)

<多価アルコールの製造例>

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、4, 4'-ビフェノール73.3g、ジメチルスルホキシド366.7g、48%水酸化ナトリウム水溶液67.7gを仕込み、約80℃で溶解させた。その後、ジメチルスルホキシド183.3gに2, 6-ジクロロピリジン29.1gを溶解させた溶液を2時間かけて滴下し、四つ口フラスコの液温を130℃まで昇温して、同温度で7時間攪拌した。反応終了後、約100℃の温度で不溶物を濾過し、得られた濾液に水158.6gを仕込み、室温まで冷却して結晶を析出させた。

その後、析出した結晶を濾過し、ケーキを水350gで洗浄した。洗浄後の結晶を減圧下に80℃で12時間乾燥させて、式(4)のXが、2, 6-ジクロロピリジンに由来する含窒素複素環であり、R30～R37がいずれも水素原子で

ある多価アルコールを含む結晶 73.3 g (すべて多価アルコールとした見かけ収率 83.3%) を得た。

得られた結晶の質量分析値 (FD-MS) : $m/z = 447$

得られた結晶の融点: 200℃以上

【0034】

<エポキシ化合物の製造例>

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の四つ口フラスコに、前項で得られた多価アルコール 20 g、エピクロルヒドリン 80 g、ジメチルスルホキシド 10 g、水酸化ナトリウム 4.4 g を仕込み、約 6 MPa まで減圧させた後、約 50℃ にて還流させながら 4 時間反応した。さらに温度を 70℃ まで昇温して、同温度で 1 時間還流させながら反応した。なお、還流中に生成した水は反応系外へ留出させ、反応系外で冷却して分液により除去し、反応容器には有機溶媒のみを戻した。

反応終了後、約 6 MPa、約 70℃ の温度で過剰のエピクロルヒドリンを留去させ、有機溶媒に不溶の物を濾過して除去した。濾過によって得た濾液を室温まで冷却して結晶を析出させた。その後、析出した結晶を濾過し、ケーキをジメチルスルホキシド 30 g とメタノール 100 g の混合物で洗浄した。得られた結晶を減圧下に 80℃ で 12 時間乾燥させて、式 (1) において X が水素原子である化合物を含む結晶 14.8 g (純度 96.6%、収率 59.2%) を得た。

得られた結晶の質量分析値 (FD-MS) : $m/z = 559$

得られた結晶の融点: 157~160℃

【0035】

<エポキシ樹脂の製造例 1>

前項で得られたエポキシ化合物 0.28 g (0.5 ミリモル) と 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.1 g (0.5 ミリモル) とを混合し、偏光光学顕微鏡 (ニコン製、XTP-11) を用いて室温から 180℃ まで昇温させたところ、エポキシ樹脂を得た。偏光光学顕微鏡による観察の結果、約 150~160℃ においてシュリーレン模様が認められ、液晶性を有するエポキシ樹脂であることが判明した。

【0036】

＜エポキシ樹脂の製造例 2＞

前項で得られたエポキシ化合物 0.5 g (0.9 ミリモル) と 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン 0.18 g (0.9 ミリモル) とを混合し、160℃程度に加熱された金型の板状の中空部に、前記の混合物の熔融物を入れ、さらに、100～180℃程度にて約 10 時間程度静置すれば、熱伝導性に優れた板状のエポキシ樹脂を得ることができる。

【0037】

【発明の効果】

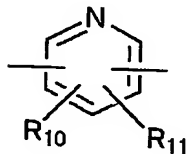
本発明の多価アルコールから得られるエポキシ化合物は、硬化剤と共に硬化して、液晶性を有し、光学特性、機械物性、電気絶縁性及び熱伝導性などに優れたエポキシ樹脂を与えることができる。

【書類名】 要約書

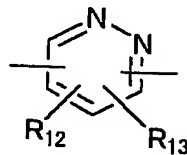
【要約】

【課題】 硬化後に液晶性を有する樹脂、該樹脂を与えるエポキシ化合物及び該エポキシ化合物を与える多価フェノールを提供する。

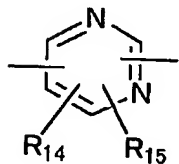
【解決手段】 下記式 (X-1) ~ (X-6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 価の基を含むメソゲン基と、少なくとも 2 つの水酸基とを 1 分子内に有する多価アルコール；分子内に、該多価アルコールに由来する構造単位とエポキシ基とを有するエポキシ化合物；該エポキシ化合物と硬化剤とを硬化してなるエポキシ樹脂。



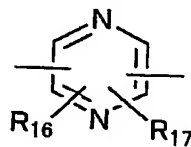
(X-1)



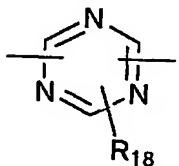
(X-2)



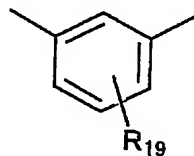
(X-3)



(X-4)



(X-5)



(X-6)

(式中、R10~R19は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルキルアミノ基、炭素数1~18のジアルキルアミノ基、又は炭素数4~18のシクロアルキレンアミノ基を表す。)

【選択図】 なし。

特願 2003-174545

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社